

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-108651

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl.

G01N 27/41
G01N 27/28
G01N 27/416

(21)Application number : 11-292068

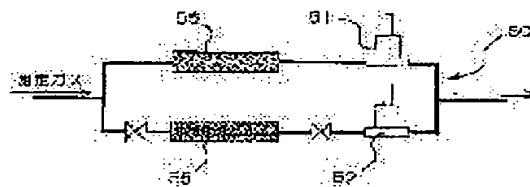
(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 14.10.1999

(72)Inventor : MIZUTANI YOSHIHIKO
MUROGUCHI AKIHIRO**(54) APPARATUS AND METHOD FOR MEASUREMENT OF TRACE OXYGEN DEALING WITH COMBUSTIBLE GAS****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus and a method, for the measurement of trace oxygen dealing with a combustible gas, in which the concentration of the trace oxygen can be measured precisely by a method wherein the reduction amount of oxygen due to the combustion of a trace combustible gas on the metal electrode of an oxygen sensor is corrected.

SOLUTION: In this measuring apparatus 50 for trace oxygen dealing with a combustible gas, an oxygen sensor which is provided with an oxygen ion-conductive solid electrolyte and a metal electrode is used separately as a bias sensor 52 and a major sensor 51. In the bias sensor 52, a gas to be measured is burned by oxygen to which the combustible gas in a disoxidation measuring gas obtained through a disoxidation column 55 is supplied by using an oxygen pump cell, and the amount of the combustible gas in the gas to be measured is measured. On the other hand, in the major sensor 51, oxygen which corresponds to the amount of the combustible gas measured by the bias sensor 52 is sucked separately into the gas, to be measured, by using the oxygen pump cell. Thereby, the combustible gas in the gas to be measured is burned, and the concentration of the oxygen contained in the gas, to be measured, from the beginning is measured.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-108651

(P2001-108651A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

G 0 1 N 27/41

G 0 1 N 27/28

H

27/28

27/46

3 2 5 Z

27/416

3 1 1 G

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-292068

(22) 出願日 平成11年10月14日 (1999.10.14)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 水谷 吉彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 室口 昭宏

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

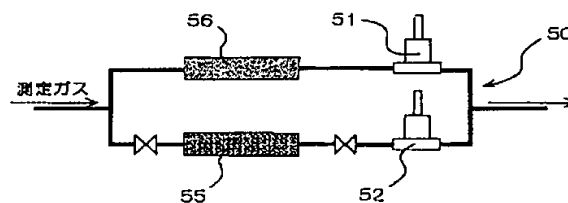
弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 可燃ガス対応微量酸素測定装置及び測定方法

(57) 【要約】

【課題】 酸素センサの金属電極上における微量可燃ガスの燃焼による酸素の低減量を補正することにより、正確な微量酸素濃度の測定を可能ならしめる可燃ガス対応微量酸素測定装置及び測定方法を提供する。

【解決手段】 酸素イオン伝導性固体電解質と金属電極を備えた酸素センサを、バイアスセンサ52及びメジャーセンサ51として別々に用いてなる可燃ガス対応微量酸素測定装置50である。バイアスセンサ52においては、測定ガスを脱酸素カラム55に通して得られる脱酸素測定ガス中の可燃ガスを、酸素ポンプセルを用いて供給される酸素によって燃焼させることにより、測定ガス中の可燃ガス量を測定する。一方、メジャーセンサ51においては、バイアスセンサ52によって測定された可燃ガス量相当の酸素を測定ガスに酸素ポンプセルを用いて別途汲み入れることにより、測定ガス中の可燃ガスを燃焼させて、測定ガスに最初から含まれる酸素濃度を測定する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン伝導性固体電解質と金属電極を備えた酸素センサを、バイアスセンサ及びメジャーセンサとして別々に用いてなる可燃ガス対応微量酸素測定装置であって、

当該バイアスセンサにおいては、測定ガスを脱酸素カラムに通して得られる脱酸素測定ガス中の可燃ガスを、酸素ポンプセルを用いて供給される酸素によって燃焼させることにより、当該測定ガス中の可燃ガス量を測定し、当該メジャーセンサにおいては、当該バイアスセンサによって測定された可燃ガス量相当の酸素を当該測定ガスに酸素ポンプセルを用いて別途汲み入れることにより、当該測定ガス中の可燃ガスを燃焼させて、当該測定ガスに最初から含まれる酸素濃度を測定することを特徴とする可燃ガス対応微量酸素測定装置。

【請求項 2】 前記測定ガスを分岐させて、一方の測定ガスは、前記脱酸素カラムを通過した後に前記バイアスセンサに供給され、他方の測定ガスは、前記脱酸素カラムによる圧損と等しい圧損を与えるダミーカラムを通過した後に前記メジャーセンサに供給される構成としたことを特徴とする請求項 1 記載の可燃ガス対応微量酸素測定装置。

【請求項 3】 前記測定ガスが、前記メジャーセンサを通過した後に前記脱酸素カラムを通過し、続いて前記バイアスセンサを通過するように構成し、当該メジャーセンサにおいてセンサに取込まれる一部のガスを除く大部分の測定ガスを燃焼することなく通過させ、当該脱酸素カラムを経て得られる脱酸素測定ガスを当該バイアスセンサに供給することを特徴とする請求項 1 記載の可燃ガス対応微量酸素測定装置。

【請求項 4】 酸素イオン伝導性固体電解質と金属電極を備えた酸素センサを用いてなる可燃ガス対応微量酸素測定装置であって、

測定ガスを脱酸素カラムに通して得られる脱酸素測定ガスを当該酸素センサに供給し、当該脱酸素測定ガス中の可燃ガスを、酸素ポンプセルを用いて別途供給される酸素によって燃焼させることにより、当該測定ガス中の可燃ガス量を当該酸素センサにより測定した後、

当該酸素センサに当該測定ガスを供給して、先に当該脱酸素測定ガスを用いて測定された可燃ガス量相当の酸素を、当該測定ガスに酸素ポンプセルを用いて別途汲み入れることにより、当該測定ガス中の可燃ガスを燃焼させて、当該測定ガスに最初から含まれる酸素濃度を測定することを特徴とする可燃ガス対応微量酸素測定装置。

【請求項 5】 前記脱酸素測定ガスを供給する脱酸素ルートと、当該脱酸素カラムによる圧損と等しい圧損を与えるダミーカラムを通して前記測定ガスを供給するダイレクトルートを切り替えることにより、いずれか一方のガスのみを前記酸素センサへ供給する構成を有することを特徴とする請求項 4 記載の可燃ガス対応微量酸素測定

装置。

【請求項 6】 前記酸素センサが、固体電解質によって隔離された第 1 空気ダクト、第 2 空気ダクト、及び酸素制御室と検知室とからなる測定ガス供給ダクトを有し、当該固体電解質を挟んで当該第 1 空気ダクトに形成された空気極と当該酸素制御室に形成されたポンプ極が酸素ポンプセルを形成し、

当該固体電解質を挟んで当該第 2 空気ダクトに形成された基準極と当該検知室に形成された検知極の間の起電力により測定ガス中の酸素濃度を測定する構造を有するものであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の可燃ガス対応微量酸素測定装置。

【請求項 7】 前記酸素センサが、固体電解質によって隔離された第 1 空気ダクト、第 2 空気ダクト、酸素制御室と検知室とからなる測定ガス供給ダクト、及び密閉室を有し、当該固体電解質を挟んで当該第 1 空気ダクトに形成された空気極と当該酸素制御室に形成されたポンプ極が酸素ポンプセルを形成し、

当該固体電解質を挟んで当該第 2 空気ダクトに形成された空気極と当該密閉室に形成されたポンプ極が別の酸素ポンプセルを形成し、当該固体電解質を挟んで当該密閉室に形成された基準極と当該検知室に形成された検知極の間の起電力により測定ガス中の酸素濃度を測定する構造を有するものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の可燃ガス対応微量酸素測定装置。

【請求項 8】 前記酸素センサが、前記密閉室の酸素濃度を、前記別の酸素ポンプセルを駆動することによって変化させ、前記基準極と前記検知極の間の起電力の大きさを変えることが可能なものであることを特徴とする請求項 7 記載の可燃ガス対応微量酸素測定装置。

【請求項 9】 前記酸素センサが、前記第 2 空気ダクトと前記測定ガス供給ダクトを同じガス環境下に置いて、前記密閉室の酸素濃度を変化させたときの前記別の酸素ポンプセルの駆動電圧と、前記基準極と前記検知極の間の起電力の大きさを比較することにより、当該基準極と当該検知極の間の起電力を校正することが可能であるものであることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の可燃ガス対応微量酸素測定装置。

【請求項 10】 微量酸素と微量可燃ガスを含む測定ガスにおける当該微量酸素濃度を、酸素イオン伝導性固体電解質と金属電極を備えた酸素センサを用いて測定する方法であって、

当該測定ガスを脱酸素カラムに通して得られる脱酸素測定ガスが供給される酸素センサにおいて、当該脱酸素測定ガス中の可燃ガスを燃焼させるために必要な酸素を酸素ポンプセルを用いて別途供給するときの当該酸素ポンプセルの駆動電流に相応する電流を、当該測定ガスが供

給される酸素センサの酸素ポンプセルに印加することにより、当該測定ガスにおいて当該可燃ガスによって消費される酸素を補給し、当該測定ガス中の当初の酸素濃度を測定することを特徴とする微量酸素の測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微量酸素を微量可燃ガスを含むガスの製造工程或いは製品について用いられる微量酸素測定装置及び測定方法に関し、より詳しくは、酸素センサの金属電極上における微量可燃ガスの燃焼による酸素の低減量を補正することにより、正確な微量酸素濃度の測定を可能ならしめる可燃ガス対応微量酸素測定装置及び測定方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガス精製業はもとより、半導体製造プロセス、鉄鋼・金属等の熱処理（無酸化炉）、特殊金属溶接、食品包装といった多岐に渡る分野において、高純度ガスが使用されている。このような高純度ガスのうち、酸素濃度の制御が必要とされるアルゴン（Ar）ガス、窒素（N₂）ガス、ヘリウム（He）ガス等の高純度ガスの製造工程或いは製品の品質管理（酸素濃度管理）は、1ppm以下のオーダーで、より正確に求められるようになってきている。

【0003】 微量酸素を含むこれらの高純度ガスには、更に、微量酸素よりも少量の可燃ガスが不純物として含まれることが一般的である。例えば、高純度Arガスの不純物組成としては、O₂ ≤ 0.1ppm、CO ≤ 0.1ppm、CH₄ ≤ 0.1ppm、H₂ ≤ 0.2ppm、を挙げることができる。これらの不純物の混入は、多くの工業用高純度ガスの製造に用いられている深冷空気分離装置で精製したガスにおいては、避けることが困難である。また、これら不純物の混入量は不可避な最低量のレベルにまで達している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような高純度ガス中の微量酸素を定量するための酸素センサとしては、黄燐発光式や特殊なガルバニ式のものが挙げられる。また、可燃ガスを含んだガスの場合には、磁気式のものが多く用いられている。しかしながら、これらの酸素センサは、コスト高で短寿命であり、更に、細かな維持管理が必要といった種々の問題を抱えている。従って、小型で操作・保守が簡単で低コストであり、しかも長寿命である酸素センサが望まれている。

【0005】 このような要求に応えられる酸素センサの1つの候補として、高温で良好な酸素イオン伝導性を示すジルコニア（ZrO₂）を用いた酸素センサを挙げることができる。しかしながら、ZrO₂酸素センサは、ZrO₂磁器を金属電極で挟んだ構造を有し、測定ガスが直接に金属電極に接するために、測定ガス中に酸素と可燃ガスが共存すると、金属電極上で可燃ガスの燃

焼が起こって酸素濃度が減少する問題を生じる。つまり、実際に測定ガスに含まれる酸素濃度よりも小さい濃度の酸素濃度を検出してしまいう問題があった。

【0006】 このため、従来は、金属電極上で酸素が消費された後の残留酸素濃度を測定した後、別途分析した可燃ガスの組成分析濃度を基に、可燃ガスの燃焼に必要な酸素量を後から計算で補正して、測定ガス中に当初から存在する酸素濃度を決定する手段がとられていた。しかし、この方法では、迅速な測定が不可能であるばかりでなく、測定手段の異なる測定結果を合わせることから、測定精度の低下は否めない。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、1の測定装置を用いて、微量酸素と微量可燃ガスを含むガスの分析において、可燃ガスの燃焼による酸素濃度の減少という影響を排除することにより、迅速かつ正確に、微量酸素濃度の測定を可能ならしめる微量酸素測定装置及び測定方法を提供することにある。

【0008】 即ち、本発明によれば、酸素イオン伝導性固体電解質と金属電極を備えた酸素センサを、バイアスセンサ及びメジャーセンサとして別々に用いてなる可燃ガス対応微量酸素測定装置であって、当該バイアスセンサにおいては、測定ガスを脱酸素カラムに通して得られる脱酸素測定ガス中の可燃ガスを、酸素ポンプセルを用いて供給される酸素によって燃焼させることにより、当該測定ガス中の可燃ガス量を測定し、当該メジャーセンサにおいては、当該バイアスセンサによって測定された可燃ガス量相当の酸素を当該測定ガスに酸素ポンプセルを用いて別途汲み入れることにより、当該測定ガス中の可燃ガスを燃焼させて、当該測定ガスに最初から含まれる酸素濃度を測定することを特徴とする可燃ガス対応微量酸素測定装置、が提供される。

【0009】 このような本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置においては、測定ガスを分岐させて、一方の測定ガスは、脱酸素カラムを通過した後に前記バイアスセンサに供給され、他方の測定ガスについては、脱酸素カラムによる圧損と等しい圧損を与え分岐ガスの流量及び到達時間遅れを揃えるダミーカラムを通過した後にメジャーセンサに供給される構成をとることが好ましい。但し、測定ガスが、メジャーセンサを通過した後に脱酸素カラムを通過し、続いてバイアスセンサを通過するように構成して、前段のメジャーセンサでは、測定ガス中の大部分の可燃ガスを燃焼させないで通過させ、脱酸素カラムを経て得られる脱酸素測定ガスをバイアスセンサに供給することも可能である。

【0010】 また、本発明によれば、酸素イオン伝導性固体電解質と金属電極を備えた酸素センサを用いてなる可燃ガス対応微量酸素測定装置であって、測定ガスを脱酸素カラムに通して得られる脱酸素測定ガスを当該酸

素センサに供給し、当該脱酸素測定ガス中の可燃ガスを、酸素ポンプセルを用いて別途供給される酸素によって燃焼させることにより、当該測定ガス中の可燃ガス量を当該酸素センサにより測定した後、当該酸素センサに当該測定ガスを供給して、先に当該脱酸素測定ガスを用いて測定された可燃ガス量相当の酸素を、当該測定ガスに酸素ポンプセルを用いて別途汲み入れることにより、当該測定ガス中の可燃ガスを燃焼させて、当該測定ガスに最初から含まれる酸素濃度を測定することを特徴とする可燃ガス対応微量酸素測定装置、が提供される。

【0011】 この可燃ガス対応微量酸素測定装置においては、脱酸素測定ガスを供給する脱酸素ルートと、脱酸素カラムによる圧損と等しい圧損を与え分岐ガスの流量及び到達時間遅れを揃えるダミーカラムを通して測定ガスを供給するダイレクトルートを切り替えることにより、いずれか一方のガスのみを酸素センサへ供給する構成をとることができる。

【0012】 上述した可燃ガス対応微量酸素測定装置において用いられる酸素センサとしては、固体電解質によって隔離された第1空気ダクト、第2空気ダクト、及び酸素制御室と検知室とからなる測定ガス供給ダクトを有し、固体電解質を挟んで当該第1空気ダクトに形成された空気極と酸素制御室に形成されたポンプ極が酸素ポンプセルを形成し、固体電解質を挟んで第2空気ダクトに形成された基準極と検知室に形成された検知極の間の起電力により測定ガス中の酸素濃度を測定する構造を有するものが好適に用いられる。

【0013】 また、酸素センサとして、固体電解質によって隔離された第1空気ダクト、第2空気ダクト、酸素制御室と検知室とからなる測定ガス供給ダクト、及び密閉室を有し、固体電解質を挟んで第1空気ダクトに形成された空気極と酸素制御室に形成されたポンプ極が酸素ポンプセルを形成し、固体電解質を挟んで第2空気ダクトに形成された空気極と密閉室に形成されたポンプ極が別の酸素ポンプセルを形成し、固体電解質を挟んで密閉室に形成された基準極と検知室に形成された検知極の間の起電力により測定ガス中の酸素濃度を測定する構造を有するものも好適に用いられる。

【0014】 このように密閉室が形成された酸素センサについては、更に、密閉室の酸素濃度（酸素分圧から酸素量を求めて1気圧下の酸素濃度に換算した値をいう。以下に記載する酸素濃度表現に同内容を含む。）を、前記別の酸素ポンプセルを駆動することによって変化させ、基準極と検知極の間の起電力の大きさを変えることが可能であるものが好適に用いられる。一方、第2空気ダクトと測定ガス供給ダクトを同じガス環境下に置いて、密閉室の酸素濃度を変化させたときの前記別の酸素ポンプセルの駆動電圧と、基準極と検知極の間の起電力の大きさを比較することにより、基準極と検知極の間の起電力を校正することが可能であるものも、好適に用

いられる。

【0015】 更に、本発明によれば、上述した可燃ガス対応微量酸素測定装置に適用される微量酸素の測定方法として、微量酸素と微量可燃ガスを含む測定ガスにおける当該微量酸素濃度を、酸素イオン伝導性固体電解質と金属電極を備えた酸素センサを用いて測定する方法であって、当該測定ガスを脱酸素カラムに通して得られる脱酸素測定ガスが供給される酸素センサにおいて、当該脱酸素測定ガス中の可燃ガスを燃焼させるために必要な酸素を酸素ポンプセルを用いて別途供給するときの当該酸素ポンプセルの駆動電流に相応する電流を、当該測定ガスが供給される酸素センサの酸素ポンプセルに印加することにより、当該測定ガスにおいて当該可燃ガスによって消費される酸素を補給し、当該測定ガス中の当初の酸素濃度を測定することを特徴とする微量酸素の測定方法、が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】 本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置（以下、「測定装置」と略して記す。）は、酸素イオン伝導性固体電解質と金属電極を備えた酸素センサを用いる。図1は本発明の測定装置に好適に用いられる酸素センサ10の構造を示す断面図である。酸素センサ10には、第1空気ダクト12A、第2空気ダクト12B及び検知室13、酸素制御室14からなる測定ガス供給ダクト19が形成されたジルコニア（ ZrO_2 ）磁器11が基体として用いられている。第1・第2空気ダクト12A・12Bには空気が供給され、測定ガス供給ダクト19には測定ガスが供給されるが、検知室13と酸素制御室14とでは、後述するように、酸素濃度等の雰囲気は異なる。

【0017】 ZrO_2 磁器11は固体電解質の役割を果たすと共に、第1・第2空気ダクト12A・12B並びに測定ガス供給ダクト19を隔離する隔壁の役割を果たす。固体電解質の酸素イオン伝導率は高いことが好ましく、 ZrO_2 においては、固溶させる元素の種類や量によってイオン伝導率を変化させることができることから、適宜、目的に適した組成のものを用いることが好ましい。

【0018】 具体的には、 ZrO_2 磁器11としては、イットリア（ Y_2O_3 ）、マグネシア（ MgO ）、カルシア（ CaO ）、セリア（ CeO_2 ）等の種々の安定化材を固溶させてなる安定化 ZrO_2 或いは部分安定化 ZrO_2 が好適に用いられる。なお、各電極間の ZrO_2 磁器の厚みを薄くすると、電極間の抵抗の低減が図られる。

【0019】 第1空気ダクト12Aに形成された空気極15と酸素制御室14に形成されたポンプ極16は、一対となって酸素ポンプセルとして機能する。一方、検知室13に形成された検知極17と第2空気ダクト12Bに形成された基準極18は、一対となって検知室13

における酸素濃度の測定に使用される。

【0020】 これらの各電極には、良好な電子伝導性を有することが必要とされるが、高い酸素イオン触媒性を有することも重要な特性である。例えば、空気極15における酸素イオン触媒性とは、空気中の酸素分子をイオン化して固体電解質へ取り込む性質をいい、一方、ポンプ極16における酸素イオン触媒性は、逆に、空気極15から固体電解質を移動してきた酸素イオンから電子を奪い、酸素分子として酸素制御室14へ放出する性質をいう。

【0021】 このような特性に優れる電極材として、白金(Pt)が好適に用いられる。なお、これらの電極は性状を多孔質として、気相と電極と固体電解質の3相が接する三重点(三相界面)を多く形成することが好ましい。従って、Ptと ZrO_2 とからなるサーメット電極も、好適に用いることができる。

【0022】 ZrO_2 磁器11にはヒータ9が配設されており、このヒータ9によって酸素センサ11の温度を上げて所定の温度に保持することにより、各電極間にある ZrO_2 磁器のイオン伝導率が高められ、電極間の抵抗が低減され、測定精度の向上が図られる。

【0023】 次に、図3に、本発明の測定装置50の一構成形態を示す説明図を示す。バイアスセンサ52及びメジャーセンサ51としては、それぞれ、前述した酸素センサ11が用いられている。つまり、バイアスセンサ52及びメジャーセンサ51は酸素センサ11そのものであるが、測定装置50における機能を区別する上で、異なる名称を用いるものとする。

【0024】 測定装置50においては、測定ガスは2つのルートに分岐される。ここでは、測定ガスは等量分岐されることが好ましい。一方のルートには脱酸素剤を充填した脱酸素カラム55が配設され、測定ガス中の微量酸素は、この脱酸素カラム55によって1ppb以下レベルの濃度となるように除去され、酸素以外の微量可燃ガスを残した測定ガス(以下、「脱酸素測定ガス」という。)が、バイアスセンサ52に供給される。

【0025】 前述したように、バイアスセンサ52は、酸素センサ11と同じであるから、バイアスセンサ52においては、脱酸素測定ガス中の可燃ガスを酸素ポンプセルを用いて供給される酸素によって燃焼させることができる。このとき酸素ポンプセルによって供給される酸素の量は、後に詳細に説明するが、検知極17と基準極18間の起電力によって定めることができ、これにより脱酸素測定ガス中の可燃ガスの量を知ることができる。

【0026】 脱酸素カラム55による圧損によってバイアスセンサ52に供給される脱酸素測定ガスの圧力が低減されることから、メジャーセンサ51が配設された他方のルートには、圧損調整のためのダミーカラム56が配設されている。こうして、測定ガスを、組成変化す

ることなく所定の圧力で分岐ガス流量及び到達時間遅れを揃え、メジャーセンサ51へ供給することができるようになる。なお、ダミーカラム56の代わりに、測定ガスを供給する配管径を小さくしたり、バルブを設けて圧損を調整すること及びマスフローコントローラ、流量調節計等による分岐ガスの流量制御も可能である。

【0027】 メジャーセンサ51においては、バイアスセンサ52によって測定された可燃ガス量相当の酸素(可燃ガスを完全に燃焼させるに過不足ない量の酸素を示す。)を、酸素ポンプセルを用いて測定ガスに汲み入れ、測定ガス中の可燃ガスを燃焼させる。この場合、測定ガスに最初から含まれる酸素は、併存する可燃ガスの燃焼に用いられて消費されることがない状態にあるものとみなすことができるため、測定ガスに最初から含まれる酸素濃度を、正確に測定することが可能となる。

【0028】 上述した測定装置50を用いた測定ガス中の酸素濃度の測定方法を、図4を参照しながら更に詳細に説明する。図4は、図3におけるメジャーセンサ51とバイアスセンサ52との間の電気信号の授受等の形態を示した説明図である。まず、バイアスセンサ52における検知極17と基準極18間の起電力 V_0 について目標値を設定する。この目標値としては、例えば、酸素濃度1ppbで生ずる400mVを目標値とすることができる。

【0029】 起電力 V_0 が目標値以上である場合には、バイアス電流設定回路5から酸素ポンプセル(空気極15とポンプ極16間)に、図4中の矢印 K_1 で示される向きにポンプ電流 I_0 を流して、空気極15からポンプ極16へ酸素を供給し、酸素制御室14内の可燃ガスを燃焼させて、起電力 V_0 を下げるようにフィードバック制御を行う。逆に、起電力 V_0 が目標値以下の場合には、可燃ガスの影響は殆どないとみなして、ポンプ電流 I_0 を流さないこととする。こうして、ポンプ電流 I_0 の大きさから、可燃ガスの燃焼に必要な酸素濃度が求められる。

【0030】 バイアスセンサ52によって定められたポンプ電流 I_0 の大きさを、メジャーセンサ51とバイアスセンサ52とのセンサ個体差を考慮して補正し、ポンプ電流 I_0 に変換する。このポンプ電流 I_0 を、メジャーセンサ51において矢印 K_2 の向きに酸素ポンプセル(空気極15とポンプ極16間)に流し、酸素制御室14で可燃ガスを燃焼させる。そして、検知室13で検知極17と基準極18間の起電力 V を測定する。なお、図4中の電圧 V_0 は測定ガスと空気の圧力差、温度分布等によって発生するオフセット電圧であり、このオフセット電圧 V_0 が零となるように調節することが好ましい。

【0031】 得られる起電力 V は、可燃ガスが燃焼した後になお測定ガス中に存在する酸素濃度に基づくもの、つまり、最初から測定ガス中に含まれていた酸素濃度に相当する酸素濃度に基づくものであるから、上述し

た測定方法を用いることにより、可燃ガスの影響を排除しつつ、測定ガス中の酸素濃度をより正確に知ることができる。なお、バイアスセンサ52におけるポンプ電流 I_p がゼロの場合には、ポンプ電流 I_p もゼロとなるので、測定ガスを直接に検知極17と基準極18間の電圧 V を測定し、測定ガス中の酸素濃度を求めることができる。

【0032】 さて、メジャーセンサ51とバイアスセンサ52を用いた測定装置の形態は、測定装置50の形態に限定されるものではなく、図5に示す測定装置60の形態とすることも可能である。測定装置60では、測定ガスが、メジャーセンサ51を通過した後に脱酸素カラム55を通過し、続いてバイアスセンサ52を通過するように構成されている。

【0033】 ここで、測定ガスは前段にあるメジャーセンサ51において測定ガス中の可燃ガスの大部分を燃焼させないように、メジャーセンサ51とのガス接触を低く保ちながらメジャーセンサ51及び脱酸素カラム55を通過させ、バイアスセンサ52に脱酸素測定ガスが供給されるようにする。バイアスセンサ52におけるポンプ電流 I_p の大きさの決定方法は、測定装置50の場合と同様である。

【0034】 こうして定められたポンプ電流 I_p からポンプ電流 I_p を求め、メジャーセンサ51において、測定装置50の場合と同様に起電力 V を測定する。こうして、測定ガス中の酸素濃度を正確に測定することが可能となる。

【0035】 なお、測定装置50では、メジャーセンサ51とバイアスセンサ52にはほぼ同じタイミングで供給された測定ガスについて酸素濃度の測定を行うために、経時的に測定ガスの組成が変化するような場合であっても使用が可能であるが、測定装置60では、メジャーセンサ51とバイアスセンサ52に供給される測定ガスのタイミングがずれるために、経時的に組成が変化するような測定ガスは、測定対象としては不向きであり、濃度一定の測定ガスについて好適に用いることができる。

【0036】 次に、メジャーセンサ51とバイアスセンサ52を一本の酸素センサ10を用いて構成した測定装置70について説明する。測定装置70の構成は図6に示すとおりであり、測定ガスは、脱酸素測定ガスが酸素センサ10へ供給されるように脱酸素カラム55を配した脱酸素ルート71と、脱酸素カラム55による圧損と等しい圧損を与えるダミーカラム56を通して測定ガスが酸素センサ10へ供給されるダイレクトルート72のいずれか一方を通過した後、酸素センサ10へ供給される。

【0037】 測定装置70の使用方法は前述した測定装置60に類似しており、まず、脱酸素ルート71を通して脱酸素測定ガスを酸素センサ10へ供給し、酸素セ

ンサ10をバイアスセンサとして用いてポンプ電流 I_p の値を決定する。次に、ルートを切り替えて、ダイレクトルート72を通して測定ガスを酸素センサ10へ供給し、酸素センサ10をメジャーセンサとして、ポンプ電流 I_p をそのままポンプ電流 I_p として流したときの起電力 V を求め、測定ガスの酸素濃度を求める。

【0038】 従って、測定装置70においては、測定装置60と同様に酸素センサ10へ供給される測定ガスにタイムラグが生ずるため、刻々と組成が変化するような測定ガスについての酸素濃度の測定には適さない。なお、測定装置70では、1台の酸素センサ10しか用いないためにセンサ間の個体差がなく、従って、ポンプ電流 I_p の変更が必要なく制御性に優れる利点や、構成が簡単であるといった利点がある。

【0039】 次に、上述した測定装置50・60・70に好適に用いることができる酸素センサの別の形態について、図2を参照しながら説明する。図2に示された酸素センサ20には、第1・第2空気ダクト12A・12B及び測定ガス供給ダクト19（検知室13、酸素制御室14）、密閉室25が形成された ZrO_2 磁器11が、基体として用いられている。また、 ZrO_2 磁器11にはヒータ9が埋設されている。酸素センサ10と同様に、第1・第2空気ダクト12A・12Bには空気が供給され、測定ガス供給ダクト19（検知室13、酸素制御室14）には測定ガスが供給される。密閉室25は後述するとおり、空気極27とポンプ極26を用いて種々の酸素濃度に変えて使用される。

【0040】 第1空気ダクト12Aに形成された空気極15と酸素制御室14に形成されたポンプ極16は、一対となって酸素ポンプセルとして機能する。同様に、第2空気ダクト12Bに形成された空気極27と密閉室25に形成されたポンプ極26もまた一対となって酸素ポンプセルを形成する。一方、検知室13に形成された検知極17と密閉室25に形成された基準極18は、一対となって検知室13における酸素濃度の測定に使用される。

【0041】 なお、酸素センサ20は絶縁層29を有する。この絶縁層29を形成することにより、空気極27とポンプ極26、基準極18と検知極17で、それぞれ1組のセルを形成し、これら2組のセルをガスのには基準極18とポンプ極26がつながった状態を作りながら、固体電解質的には隔離してイオン伝導を絶縁させることができ、それぞれのセルの干渉を少なくすることができるようになる。

【0042】 さて、酸素センサ20において、ポンプ極26と空気極27からなる酸素ポンプセルを外部信号により動作させて、密閉室25内の酸素濃度を極微量濃度から100%濃度まで変化させると、酸素濃度の広域化或いは高精度化を図ることが可能となる。

【0043】 図7に、酸素センサ20の多レンジ化及

10

20

30

40

50

び高精度化の説明図を示す。前述した酸素センサ10の測定範囲は直線Aで示され、基準極18の酸素濃度は空気の酸素濃度である20.6%であり、この場合には、例えば、検知極17と基準極18の間の起電力は、温度が800℃の場合には、ネルンストの式により、測定ガスの酸素濃度が1ppbの場合には442.6mV、2ppbの場合には426.6mVであり、その差は16mVである。一方、密閉室25の酸素濃度、即ち基準極18の酸素濃度を1ppmとすると、図7中の直線Bで示されるように、検知極17と基準極18の間の起電力は、ネルンストの式により、測定ガスの酸素濃度が1ppbの場合には159.7mV、2ppbの場合には143.7mVであり、その差は16mVとなる。

【0044】 従って、酸素濃度1ppb、2ppbの2種類の測定ガスについて測定を行う場合には、基準ガスの酸素濃度が小さいほど検出電圧が小さく、基準ガスの酸素濃度が大きいと検出電圧が大きくなるが、起電力差は共に16mVで同じであるから、基準ガスの酸素濃度が測定ガスの酸素濃度に近いほど、S/N比が向上し、検出精度が高められることになる。

【0045】 つまり、密閉室25内の酸素濃度が大きいと測定レンジは広がるが、このときに測定ガスとの濃度差が大きいと、測定精度が低下する。一方、密閉室25内の酸素濃度を測定ガスの酸素濃度に近付けると、測定レンジは狭くなるが測定精度を上げることができる。こうして、例えば、最初に密閉室25内の酸素濃度を大きくしておいて、測定ガス中の近似酸素濃度を測定した後、その測定結果に応じて密閉室25内の酸素濃度を変化させ、精度を高めて再測定を行うといった使用方法を用いることが可能となり、測定装置50・60・70に酸素センサ20を適用することにより、より高精度な測定を行うことができるようになる。

【0046】 上述した酸素センサ20の多レンジ化、高精度化の他に、酸素センサ20を用いた場合には、校正用の標準ガスを用いることなく、電極間の起電力校正を容易に行うことも可能となる。つまり、酸素センサ20を大気中で動作させ、ポンプ極26と空気極27の間にネルンスト式によって導かれる所定の酸素濃度相当の電圧E₀を印加し、このときの検知極17と基準極18の間の起電力Vを測定する。なお、「酸素センサを大気中で動作させ」とは、第2空気ダクト12Bと検知室13が共に大気雰囲気にあるようにして酸素センサを動作させることをいい、測定ガスの代わりに空気を検知室13に供給する場合も含まれる。

【0047】 ポンプ極26と空気極27、検知極17と基準極18が、それぞれ接しているガス環境は酸素分圧を含めて同じであるから、電極の形態や温度、電極間の固体電解質の性状等が等しければ、電圧E₀と起電力Vは等しくなる筈である。逆に、電圧E₀と起電力Vが異なる場合には、ガス環境以外に、電圧差を生ずる原因

があることとなるので、そのような因子を除去するように、検知極17と基準極18の起電力特性を校正することが可能となる。

【0048】 こうして、標準ガスを用いることなく、容易に酸素センサの電極特性を校正することが可能となり、取り扱い、メンテナンスが容易となる他、測定装置50・60・70に適用した場合にあっても、校正による正確な測定が可能となることから、測定精度の向上も図られる。

10 【0049】 ところで、前述した酸素センサ10・20においては、ヒータ9は第2空気ダクト12B側のみにあることから、酸素センサ10・20全体の温度分布のむらや、測定ガスや空気の温度に差が生じ、オフセット電圧が大きくなり易いという問題がある。そこで、図8の酸素センサ30・40に示すように、第1空気ダクト12A側にも、別のヒータ8を設けることにより、センサ温度の均一化を図り、オフセット電圧の低減を図ることができるようになる。

20 【0050】 【発明の効果】 上述した通り、本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置及び測定方法によれば、コンパクト化が容易であり、メンテナンス性や寿命特性に優れたZrO₂酸素センサを用いた簡単な構成の装置を用いていることから、操作性がよく、しかも可燃ガスの影響を排除した正確な微量酸素濃度の測定を、従来のように別々のセンサを用いることなく、迅速に行うことができるようになる等の優れた効果を奏する。また、ZrO₂酸素センサの構造を種々に変えることも可能であり、多レンジ化、高精度化を図ることが容易であり、また、電極間の起電力校正も容易であることから、適用用途が広いといった利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置に好適に用いられるZrO₂酸素センサの一実施形態を示す断面図である。

【図2】 本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置に好適に用いられるZrO₂酸素センサの別の実施形態を示す断面図である。

【図3】 本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置の構成の一実施形態を示す説明図である。

【図4】 本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置による測定ガス中の酸素濃度の測定方法を示す説明図である。

【図5】 本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置の構成の別の実施形態を示す説明図である。

【図6】 本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置の構成の更に別の実施形態を示す説明図である。

【図7】 図2記載の酸素センサを用いた場合の多レンジ化及び高精度化の説明図である。

50 【図8】 本発明の可燃ガス対応微量酸素測定装置に好

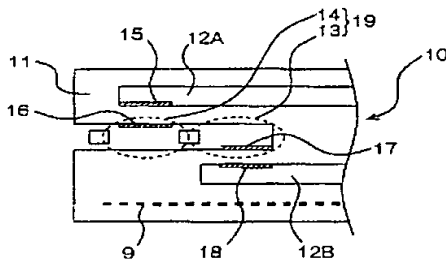
13

適に用いられる ZrO_2 酸素センサの更に別の実施形態を示す断面図である。

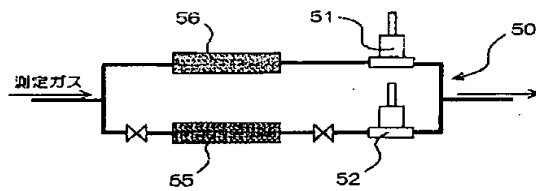
【符号の説明】

5…バイアス電流設定回路、8…ヒータ、9…ヒータ、10… ZrO_2 酸素センサ、11… ZrO_2 磁器、12A…第1空気ダクト、12…第2空気ダクト、13…検知室、14…酸素(O_2)制御室、15…空気極、16…ポンプ極、17…検知極、18…基準極、19…測定ガ*

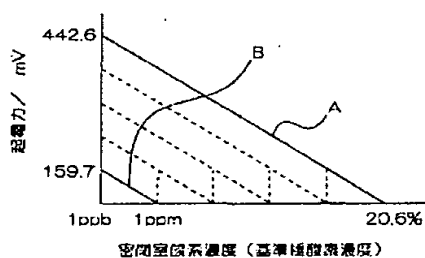
【図1】



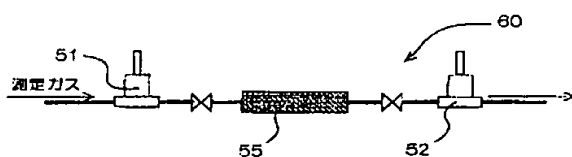
【図3】



【図7】



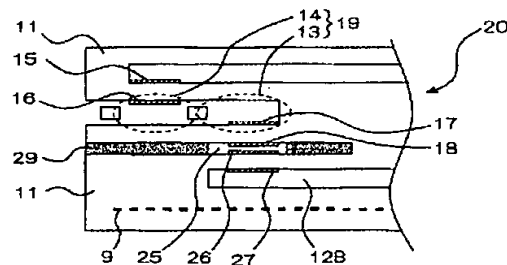
【図5】



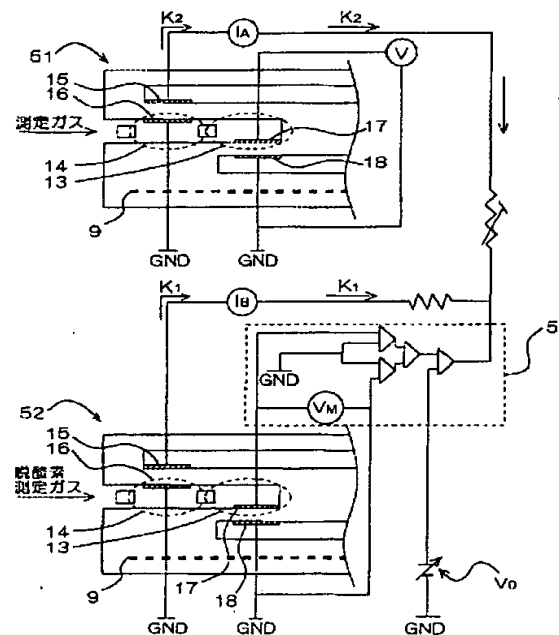
14

*ス供給ダクト、20… ZrO_2 酸素センサ、25…密閉室、26…ポンプ極、27…空気極、29…絶縁層、30… ZrO_2 酸素センサ、40… ZrO_2 酸素センサ、50…測定装置、51…メジャーセンサ、52…バイアスセンサ、55…脱酸素カラム、56…ダミーカラム、60…測定装置、70…測定装置、71…脱酸素ルート、72…ダイレクトルート。

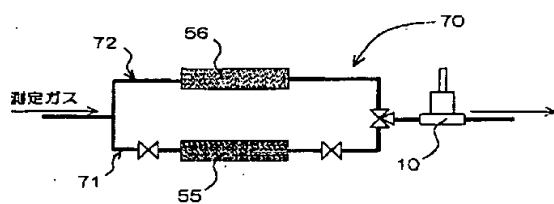
【図2】



【図4】



【図6】



【図8】

